

35.C14215



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

KAZUYUKI KURODA, ET AL.

Application No.: 09/478,884

Filed: January 7, 2000

For: MESOSTRUCTURED MATERIALS,  
SILICA MESOSTRUCTURED  
MATERIALS, PREPARATION  
METHODS THEREOF AND  
CONTROL METHOD OF  
MESOPORE ORIENTATION

Examiner: Not Yet Assigned

Group Art Unit: 1772

April 6, 2000

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the  
International Convention and all rights to which they are  
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following  
Japanese Priority Applications:

11-001860, filed January 7, 1999; and

11-172677, filed June 18, 1999.

Certified copies of the priority documents are

enclosed.

RECEIVED RECEIVED  
MAY 30 2000 11:11 AM  
TC 1700 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

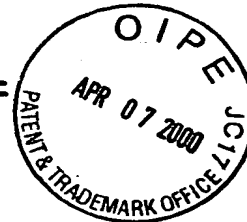
Laura A. Bauer  
Attorney for Applicants

Registration No. 29,767

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 74163 v 1

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 6月18日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第172677号

出 願 人

Applicant (s):

キヤノン株式会社

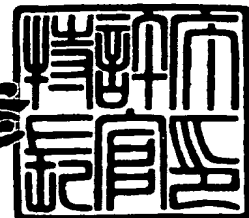
RECEIVED  
APR 11 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

RECEIVED  
MAY 30 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

2000年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3001969

【書類名】 特許願

【整理番号】 3997012

【提出日】 平成11年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 03/02

【発明の名称】 シリカメソ構造体薄膜、シリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区大久保 3 丁目 4 番 1 号

    【氏名】 黒田 一幸

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

    【氏名】 富田 浩克

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077698

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

    【識別番号】 100098707

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010135

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカメソ構造体薄膜、シリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板の少なくとも一方の面に形成されたラングミュアープロジェクト膜上に薄膜状にシリカメソ構造体が形成されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜。

【請求項 2】 基板上にラングミュアープロジェクト膜を形成する工程と、該ラングミュアープロジェクト膜上に薄膜状にシリカメソ構造体を形成する工程とを含むことを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 3】 界面活性剤を含むケイ素アルコキシド溶液中に、ラングミュアープロジェクト膜を形成した基板を下向きにして、そのラングミュアープロジェクト膜面から浸漬及び保持して、酸性条件下でケイ素アルコキシドを加水分解して成膜する請求項 2 に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 4】 界面活性剤を含むケイ素アルコキシド溶液中に、ラングミュアープロジェクト膜を形成した基板を、ラングミュアープロジェクト膜面を下向きにしてケイ素アルコキシド溶液面に接触させて、酸性条件下でケイ素アルコキシドを加水分解して成膜する請求項 2 に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 5】 ラングミュアープロジェクト膜が高分子化合物からなる請求項 2 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 6】 ラングミュアープロジェクト膜がポリイミド膜である請求項 2 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 7】 請求項 2 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の方法で形成されたことを特徴とするシリカメソ構造体薄膜。

【請求項 8】 請求項 2 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の方法で形成されたシリカメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 9】 界面活性剤の除去を、焼成、溶剤抽出又は超臨界状態の流体によって行なう請求項 8 に記載のメソポーラスシリカ構造体薄膜の作成方法。

【請求項 10】 請求項 8 又は請求項 9 に記載の方法で形成されたことを特徴とするメソポーラスシリカ構造体薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒や吸着剤などに用いられる無機酸化物多孔体の機能性材料への応用に関連し、より詳しくは、制御された細孔構造を有するメソ多孔体薄膜を基板上に形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が 2 nm 以下のマイクロポーラス、2 ~ 50 nm のメソポーラス、50 nm 以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体としては、例えば、天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用して、選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器等として使用されている。

従来、報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、その細孔径は最大でも 1.5 nm 程度であり、更に大きな径を有する固体の合成方法を確立することは、マイクロポアには吸着できない様な嵩高い化合物の吸着や、反応を可能とするため、重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質として、例えば、シリカゲル、ピラー化粘土等が知られてるが、これらにおいては、細孔径の分布が広く、径が揃っておらず、細孔径を制御できないことが問題である。

【0003】

この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に、異なる二つの方法で開発された。一方は、Nature 第 359 巻 710 ページに記載されている様な、界面活性剤の

存在下において、ケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1993巻680ページに記載されている様な、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間に、アルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。この両者ともに、界面活性剤の集合体が鑄型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らない様な嵩高い分子に対する触媒として非常に有用な材料となるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用も考えられている。

## 【0004】

この様な規則的な細孔構造を有するメソポーラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用する場合には、これらの材料を基板上に均一に保持させる技術が重要となる。基板上に均一なメソポーラス薄膜を作成する方法としては、例えばChemical Communicationsの1996巻1149ページに記載されている様なスピncコートによる方法、Nature第389巻364ページに記載されている様なディップコートによる方法、Nature第379巻703ページに記載されている様な固体表面に膜を析出させる方法等がある。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した従来のメソポーラス薄膜を基板上に作成する方法には以下に述べる様な問題点があった。即ち、スピncコート膜等の場合には、形成された膜が、膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができなかった。一方、メソ構造体を基板上に析出させて薄膜を作成する方法の場合には、形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った膜の形成が可能なのは、雲母やグラファイトのへき開面の様な原子レベルでの秩序性のある基板材料を使用した場合に限られていた。

このため、任意に選択した材料からなる基板上に、配向性を有し、細孔径が制御されたメソポーラス薄膜を容易に形成する技術が求められている。

## 【0006】



本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、簡単な方法で、任意の基板上に、配向性を有し、しかも細孔径が制御され、一軸配向したチャネル構造を有するメソポーラス薄膜を安定して形成することを可能とするためのシリカメソ構造体薄膜、シリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、基板の少なくとも一方の面に形成されたラングミュアープロジェクト膜上に薄膜状のシリカメソ構造体が形成されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜、及びシリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法である。

上記のメソ構造体とは、界面活性剤の集合体をメソ細孔内に保持したままの状態のものであり、該メソ構造体から界面活性剤を除去してメソ細孔内を中空にすることにより、メソポーラスな物質となるものをいう。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明の好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のシリカメソ構造体薄膜は、基板の少なくとも一方の面に形成されたラングミュアープロジェクト膜上に、薄膜状のシリカメソ構造体が形成されているが、該シリカメソ構造体薄膜を形成する好ましい方法として、界面活性剤を含むケイ素アルコキシド溶液中に、ラングミュアープロジェクト膜を形成した基板を、そのラングミュアープロジェクト膜面を下向きにして浸漬及び保持して、酸性条件下でケイ素アルコキシドを加水分解して成膜することを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法が用いられる。以下、この方法について説明する。

## 【0009】

基板上にシリカメソ構造体薄膜の形成を行なう際に用いる反応容器としては、例えば、図2に示したような構成のものが挙げられる。図2中、21は反応容器であるが、その材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限

定はなく、例えば、ポリプロピレンやテフロンのようなものを用いることができる。該反応容器 2 1 内には、例えば、図 2 に示した様に、耐酸性の材質からなる基板ホルダー 2 3 が置かれており、基板 2 5 は、反応容器 2 1 内の反応溶液中に、基板表面に形成されたラングミュアープロジェクト膜面から浸漬され、該基板ホルダー 2 3 によって保持されることで、シリカメソ構造体薄膜の形成が行なわれる。

#### 【0010】

図 3 は、界面活性剤を含むケイ素アルコキシド溶液（以下、単に反応溶液と呼ぶ）に対する基板の保持方法を説明するための図である。基板 3 2 は、図 3（A）に示した様に、ラングミュアープロジェクト膜の形成されている面を下向きにして溶液中に保持するのが一般的である。しかし、これに限定されず、図 3（B）に示した様に、基板 3 2 の配向の施された側の面を下向きにして反応溶液表面に接するようにして保持した場合にも、同様の膜を形成することができる。反応容器は、反応中に圧力がかかっても容器が破壊されないように、更にステンレスの様な剛性の高い材質の密閉容器中に入れることも好ましい（不図示）。

#### 【0011】

図 3 において使用する反応溶液 3 1 は、界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 $\text{SiO}$  の等電点である  $\text{pH} = 2$  以下に  $\text{pH}$  調整したものに、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。この際に使用する界面活性剤としては、例えば、第 4 級アルキルアンモニウムの様なカチオン性界面活性剤、アルキルアミンの様な中性界面活性剤、ポリエチレンオキシドの様な非イオン性界面活性剤等の中から適宜に選択すればよい。使用する界面活性剤の分子の長さは、目的とするメソ構造の細孔径に応じて決めればよい。また、界面活性剤の集合体（ミセル）の径を大きくするために、メシチレンの様な添加物を加えてもよい。本発明のシリカメソ構造体薄膜の作成方法では、酸性条件下、界面活性剤を存在させた状態で、ケイ素アルコキシドを加水分解して成膜し、薄膜状のシリカメソ構造体を形成するが、酸性側、特に等電点の近くでは沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のように、アルコキシドの添加後、

瞬間的に沈殿が発生することはない。

【0012】

本発明のシリカメソ構造体薄膜の作成方法では、表面にラングミュアープロジェクト膜（以下、LB膜と略す）が形成された基板を用いる。LB膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移し取ることによって形成される膜であり、成膜を繰り返すことで、所望の層数の膜を形成することができる。本発明でいうLB膜には、上記のもの他、基板上に形成されたLB膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜も包含される。また、本発明において使用するラングミュアープロジェクト膜の形成材料としては、多くの材料を用いることが可能であるが、その上にシリカメソ構造体を析出させて、一軸配向性を有するシリカメソ構造体薄膜の形成が良好な状態で行われるためには、高分子材料からなるラングミュアープロジェクト膜を用ることが好ましい。このようにすれば、各種材料からなる基板上に、シリカメソ構造体薄膜の形成が可能となる。特に、ポリイミドのラングミュアープロジェクト膜を用いた場合には、非常に良好な、一軸配向性を有するシリカメソ構造体薄膜の形成が達成できる。

【0013】

基板上にLB膜を成膜する際には、従来一般的な方法が用いられる。図4に、一般的なLB膜の成膜装置を模式的に示した。図4において、41は、純水42を満たした水槽である。43は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層46は、目的の物質、または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア44との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア44の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリア44は、基板45に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように、表面圧センサーによってその位置が制御されている。純水42は、不図示の給水装置及び排水装置により常に清浄なものが供給される様に構成されている。水槽42には、一部窪みが設けられており、この位置に基板45が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下動する構造になっている。水面上の膜は、基板が水中に入っていく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

## 【0014】

本発明で用いられる基板上に形成されるLB膜は、この様な装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで、基板上に1層ずつ単分子層を形成して得られる。かかる膜の形態及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールすることができる。成膜の際の表面圧は、表面積－表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には、数mN/mから数十mN/mの値である。また、基板の移動速度は、一般的には、数mm/分～数百mm/分とする。LB膜の成膜方法は、以上述べた様な方法が一般的であるが、本発明に用いられるLB膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いる様な方法を用いることもできる。

また、上記の様にしてLB膜を成膜する基板の材質についても特に限定はないが、特に酸性条件に対して安定なものを用いることが好ましい。具体的には、例えば、石英ガラス、セラミックス、樹脂等が使用可能である。

## 【0015】

本発明のシリカメソ構造体薄膜の作成方法においては、上記の様にしてLB膜が形成された基板を用い、酸性条件下、界面活性剤を存在させた状態でケイ素アルコキシドを加水分解することで、シリカメソ構造体を基板のLB膜面上に薄膜状に析出させてシリカメソ構造体薄膜を形成する。析出させる際の温度条件には特に制約はなく、室温～100℃程度の温度領域において適宜に選択すればよい。反応時間は、数時間～数ヶ月程度とすればよく、時間が短いほど、薄いメソ構造体薄膜が得られる。この様にして基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜は、純水で洗浄した後に空气中で自然乾燥させることで、最終的に本発明のシリカメソ構造体薄膜が得られる。

## 【0016】

更に、上記の様にして形成されたシリカメソ構造体薄膜から、テンプレートの界面活性剤ミセルを除去することで、本発明のメソポーラスシリカ薄膜を作成することができる。界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の方法の中から適宜に選択して行なえばよい。例えば、空气中、

550℃で10時間焼成することによって、メソ構造をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラス薄膜を形成することが可能となる。尚、本発明においては、これら以外の方法でもであっても、メソ細孔構造を破壊することなく界面活性剤を除去できる方法であれば、用いることが可能である。

### 【0017】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、更に詳細に本発明を説明する。

#### (実施例1)

本実施例は、先ず、石英ガラス基板表面にポリイミドLB膜を形成し、該基板の上にシリカメソ構造体薄膜を作成し、更に、該シリカメソ構造体薄膜から界面活性剤の集合体を焼成により除去してメソポーラス薄膜を作成した例である。

先ず、以下のようにして石英ガラス基板表面にポリイミドLB膜を形成する。ポリアミック酸AとN，N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1：2のモル比で混合し、ポリアミック酸AのN，N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作製した。これをN，N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5mMの溶液とし、この溶液を20℃に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成された単分子膜は、30mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。この際、基板には、アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板に対して疎水処理を施したものをを用いた。この石英ガラス基板上に、上記の条件で、30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で300℃で30分間焼成して、ポリイミドAのLB膜を形成した。この際のポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は、赤外吸収スペクトルより確認した。

### 【0018】

次に、上記で得られたポリイミドAのLB膜が形成された石英ガラス基板を用

い、その上に、下記の手順で、シリカメソ構造体薄膜を形成した。

先ず、セチルトリメチルアンモニウム塩化物 2. 8 2 g を 1 0 8 m l の純水に溶解し、3 6 % 塩酸を 4 8. 1 m l 添加して 2 時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液を作製した。次に、この溶液に、テトラエトキシシラン (TEOS) 1. 7 8 m l を添加し、2 分 3 0 秒攪拌した後、上記基板を保持した基板ホルダーの入った図 2 に示した構成のテフロン製の反応容器中に入れ、基板が反応溶液中に保持されるようにした。このとき、LB 膜の形成されている面が下向きになるように基板を保持させた。本実施例において使用した反応溶液の最終的な組成は、モル比で、 $H_2O : HCl : \text{セチルトリメチルアンモニウム塩化物} : TEOS = 100 : 7 : 0.11 : 0.10$  であった。この容器に蓋をし、更に、該容器をステンレス製の密閉容器に入れた後、8 0 °C に保ったオーブン中に保持した。保持時間は、2 時間、及び 2 週間とした。更に、所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後、室温において自然乾燥させた。

#### 【0 0 1 9】

図 5 に、反応溶液と 2 時間接触させた基板を乾燥させた後に、顕微鏡で観察した場合の形状を模式的に示した。

図 5 に示したように、ポリイミド A の LB 膜が形成された基板上のシリカメソ構造体は、個々の粒子が一軸方向に延伸されたようになっており、基板表面の配向規制力によって粒子の成長方向を制御することができた。図 5 中に w で示した個々の粒子の幅は 1 ~ 2  $\mu m$  であった。シリカメソ構造体粒子の延伸、及び配向の方向は、LB 膜成膜時の基板の移動方向に対して直交する方向であった。

#### 【0 0 2 0】

2 週間にわたって反応溶液と接触させた基板についても上記と同様の観察を行ったところ、ほぼ連続的な膜が形成されており、光学顕微鏡下において、細長いドメイン状の構造が観察された。このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板を X 線回折分析で分析した。その結果、面間隔 3. 7 4 n m の、ヘキサゴナル構造の (1 0 0) 面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜が、ヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。また、広角の領域には回折ピー

クが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

#### 【0021】

次に、下記のようにして、焼成によってシリカメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカ薄膜を形成した。上記で得られたシリカメソ構造体の薄膜が形成された基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。更に、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、面間隔3.46nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認できた。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には、既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

#### 【0022】

焼成前後の薄膜を、フォーカストイオンビーム(FIB)を用いてLB膜成膜時の基板の移動方向に平行に切断し、断面の透過電子顕微鏡観察を行ったところ、いずれの場合にも、断面にヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアがLB膜成膜時の基板の移動方向に対して直交方向に配向していることが確認できた。図1に、LB膜成膜時の基板の移動方向に対して直交する方向から観察したメソポーラスシリカ薄膜が形成された基板断面の模式図を示した。

上記した焼成によって、メソポーラスシリカ粒子の基板への密着性は大きく向上し、焼成後には、メソポーラスシリカ薄膜が形成されている側の基板表面を布等で強く擦った場合にも、該膜の剥離等は起こらなかった。これは、下地の石英ガラスと、その上に形成されたメソポーラスシリカとが、シラノールの脱水縮合によって部分的な結合を形成したことによると考えている。

尚、本実施例において、基板を反応溶液中に保持する代わりに、LB膜の成膜された面を下向きにして反応溶液表面に接触させるように保持した場合にも(図3(B)参照)、上記したと同様の構造のシリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を作成することができた。

## 【0023】

## (比較例)

基板として、表面に何の処理も施していない清浄な石英ガラス基板、及び、清浄な石英ガラス上に実施例1で用いたのと同じポリアミック酸Aをスピンコートにより塗布した後、200℃で1時間焼成してイミド化しポリイミドAの膜を形成した基板の2種類の基板を用いた。これらの基板を実施例1で用いたものと同じ反応溶液中に保持し、実施例1と同じ80℃の条件で、2時間及び2週間反応させた。所定の時間反応溶液と接触させた基板は、それぞれ容器から取り出して純水で十分に洗浄した後、室温において自然乾燥させた。

## 【0024】

図6に、得られたメソ構造体薄膜を顕微鏡で観察し、その形状を模式的に示した。この結果、図6に示したように、1  $\mu$ m程度の粒径のディスク状の粒子が基板を覆いつくした様な構造となっていた。この膜のX線回折分析の結果は、実施例1で作成した、ポリイミドAのLB膜を形成した基板上に形成された膜に関する結果とほぼ同じであり、メソ構造体は析出しているものの、配向した薄膜は形成されていないことを確かめることができた。

## 【0025】

また、ポリイミドAの膜をスピンコートにより形成した後にラビング処理を施さなかった基板上に形成されたシリカメソ構造体を観察したところ、その形状は、基本的に配向膜を形成していない石英ガラス基板上で観察された形状と同じであったが、粒子の密度がやや低かった。このことから、実施例1で達成された図5に模式的に示した様な基板上でのシリカメソ構造体の配向は、一軸配向性を有するポリイミドLB膜との相互作用によって付与されたものであることが確認された。

## 【0026】

## (実施例2)

本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜から、溶剤抽出によって界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカ薄膜を作成した例である。

先ず、実施例1と同じ手順で、30層のポリイミドAのLB膜を形成した石英



ガラス基板を用い、実施例 1 と同じ組成の反応溶液、同じ手順で、基板上に一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜を作成した。

次に、このシリカメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、合成されたシリカメソ構造体から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによって、メソポーラスシリカ薄膜が得られた。

#### 【0027】

本実施例に用いた、溶剤抽出により、シリカメソ構造体薄膜から界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に弱い樹脂の様な材料からなる基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜から界面活性剤を除く方法として有効である。また、実施例 1 で行なった焼成による界面活性剤の除去方法と比較して、作成されたメソポーラスシリカ薄膜中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果もある。

#### 【0028】

##### (実施例 3)

本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ構造体薄膜から、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去して、メソポーラスシリカ薄膜を作成した例である。

まず、実施例 1 と同じ手順で、30層のポリイミド A の LB 膜を形成した石英ガラス基板を用い、実施例 1 と同じ組成の反応溶液、同じ手順で、基板上に一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜を作成した。

#### 【0029】

次に、このシリカメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、構造体薄膜中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例 2 で述べたように、エタノール中に界面活性剤が溶出してくる。この後、シリカメソ構造体薄膜試料を図 7 の様な構成の超臨界乾燥装置中に入れ、二酸化炭素を流体として用いて、31℃、72.8気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行った。この結果、赤外吸収スペ

クトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ薄膜中には有機物は殆ど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

#### 【0030】

本実施例で用いた方法は、実施例2で述べた方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。この方法の場合にも、実施例1で行なった焼成による界面活性剤の除去に比較して、作成したメソポーラスシリカ薄膜中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果がある。更に、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力を0にすることができるため、シリカメソ構造体薄膜を全く破壊することなしにメソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。

#### 【0031】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、表面にLB膜を形成した基板を用いることで、簡単な方法で、任意の基板上に配向性を有するシリカメソ構造体薄膜を形成することができ、更に、該シリカメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去することで、一軸配向性を有するメソポーラスシリカ薄膜を容易に形成することができる。この結果、これらの薄膜が形成された材料を、触媒以外の機能性材料分野へ応用することが可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

実施例1で作成した本発明の配向シリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラス薄膜の断面TEM像の模式図である。

##### 【図2】

実施例で使用した基板上にシリカメソ構造体薄膜を形成するための反応容器の図である。

##### 【図3】

反応溶液中における基板の保持方法を説明するための図である。

##### 【図4】

本発明に用いられる LB 膜成膜装置の模式図である。

【図 5】

実施例 1 で、反応溶液中に基板を 2 時間保持することで作成されたシリカメソ構造体の顕微鏡像の模式図である。

【図 6】

比較例において、表面に何も形成していない清浄な石英ガラス基板上に 2 週間の反応時間で作成されたメソ構造体の顕微鏡像の模式図である。

【図 7】

実施例 3 で使用した超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 1 : 石英ガラス基板
- 1 2 : LB 膜
- 1 3 : 界面活性剤ロッド状ミセルまたは空孔
- 1 4 : シリカ
- 2 1 : テフロン容器
- 2 2 : テフロン蓋
- 2 3 : テフロン製基板ホルダー
- 2 4 : シール (Oリング)
- 2 5、3 2、4 5 : 基板
- 3 1 : 反応溶液
- 4 1 : 水槽
- 4 2 : 純水
- 4 3 : 固定バリア
- 4 4 : 可動バリア
- 4 6 : 水面上の単分子層
- 7 1 : CO<sub>2</sub>ポンプ
- 7 2 : チラー
- 7 3 : ポンプ
- 7 4 : プレヒーター

7 5 : 抽出器

7 6 : ヒーター

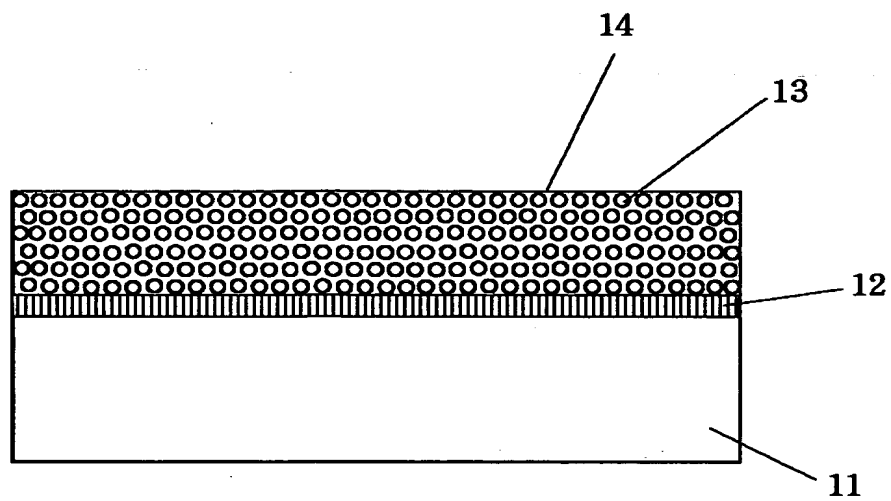
7 7 : セパレータ

7 8 : ガスメータ

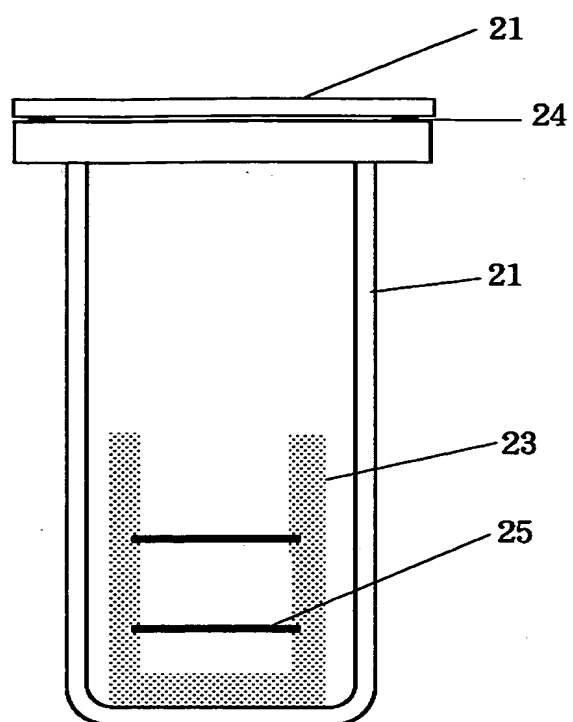
7 9 : バルブ

【書類名】 図面

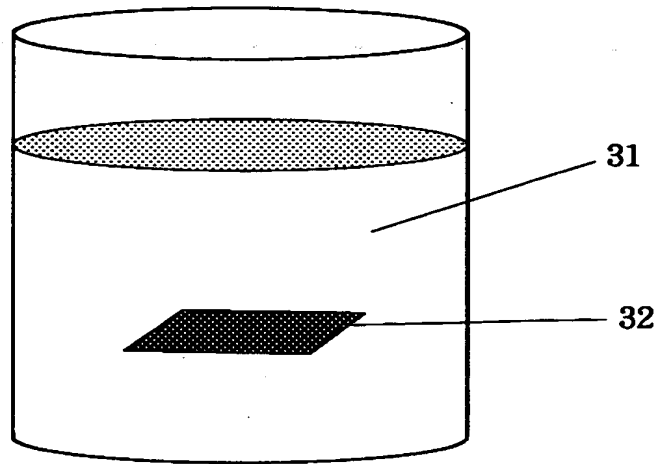
【図 1】



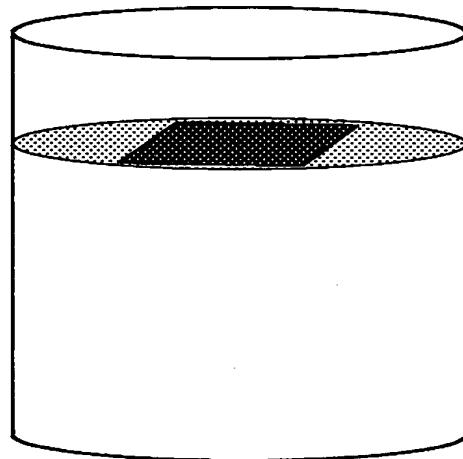
【図 2】



【図 3】

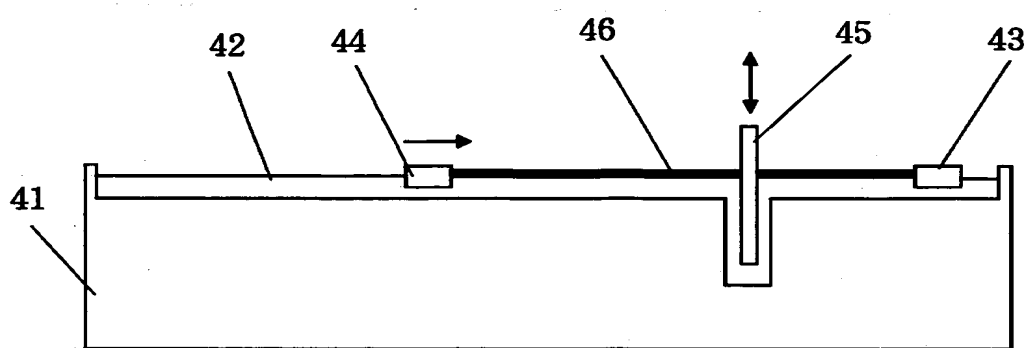


(A)



(B)

【図 4】

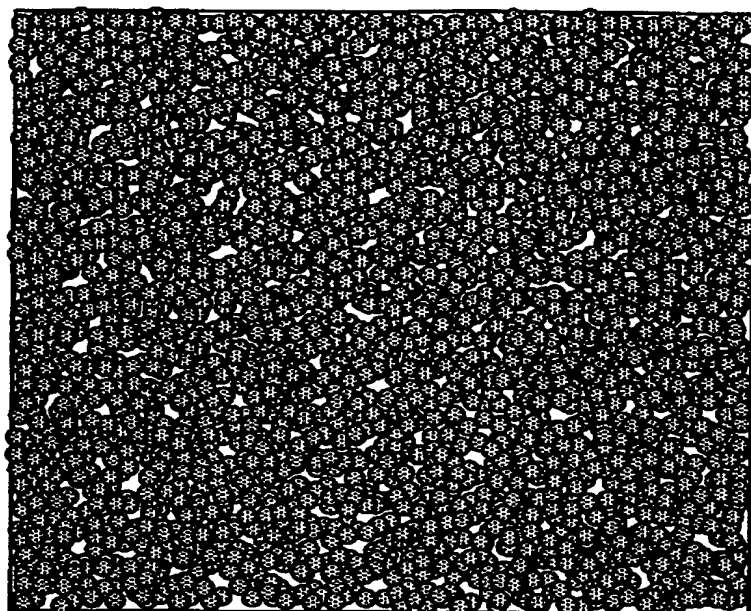




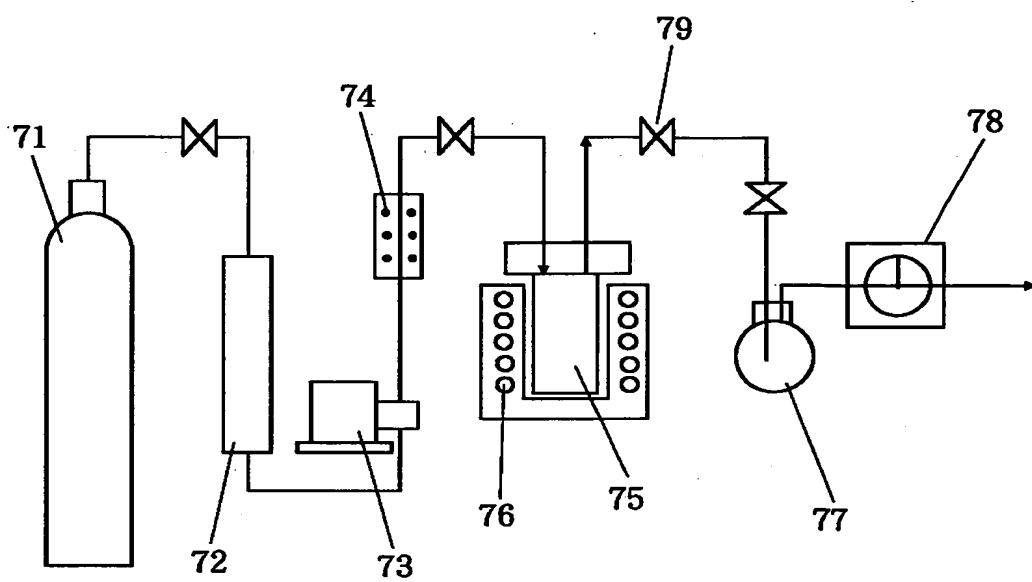
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な方法で、任意の基板上に、配向性を有し、しかも細孔径が制御され、一軸配向したチャンネル構造を有するメソポーラス薄膜を安定して形成することを可能とするためのシリカメソ構造体薄膜、シリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法の提供。

【解決手段】 基板の少なくとも一方の面に形成されたラングミュアープロジェクト膜上に薄膜状のシリカメソ構造体が形成されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜、及びシリカメソ構造体薄膜の作成方法、メソポーラスシリカ構造体薄膜及びその作成方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社